



TITLE:

大自由度分子系の運動の記述(高次元位相空間の分布とダイナミクスの解析法,1998年度後期基礎物理学研究所研究会「モンテカルロ法の新展開」,研究会報告)

AUTHOR(S):

笹井, 理生

---

CITATION:

笹井, 理生. 大自由度分子系の運動の記述(高次元位相空間の分布とダイナミクスの解析法,1998年度後期基礎物理学研究所研究会「モンテカルロ法の新展開」,研究会報告). 物性研究 2000, 74(2): 152-154

ISSUE DATE:

2000-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96817>

RIGHT:

## 大自由度分子系の運動の記述

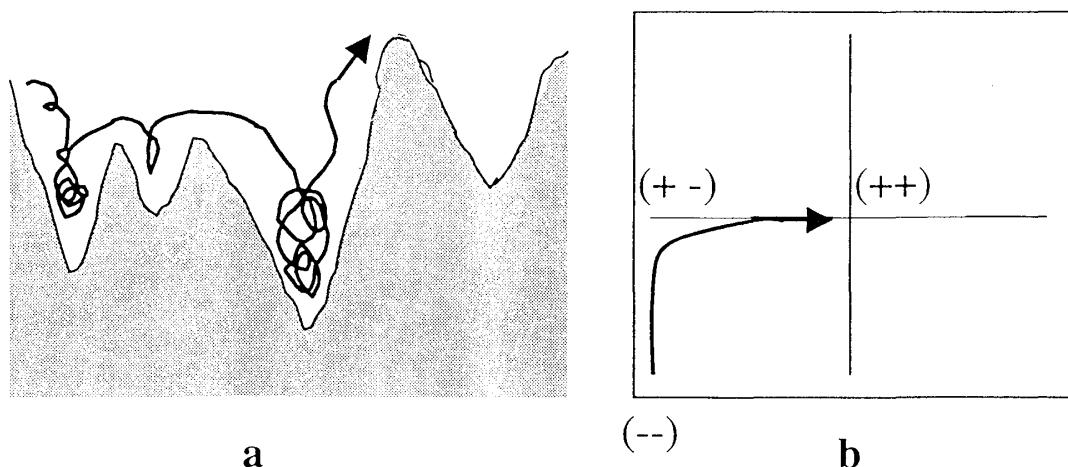
笹井理生（名古屋大学人間情報学研究科）

わけのわからない現象に遭遇したら、人間はどのようにそれを理解しようとするか？多くの分野で、認識の深まりはらせんを描くようにして段階的に進むように見える。まずデータを集めて、よく理由はわからなくても、とにかく現象を整理できる理論的枠組みを作ろうとする。これは現象論的な理論と言えるであろう。次には仮説の時代がやってきて、現象論的理論に矛盾のない、しかし、もっと基本的なレベルの知識から現象を説明できるモデルが提案される。そして、多くのモデルが淘汰されるうちに、生き残ったモデルがなぜ有効なのか、という考察から、やがて全体に整合性のある本質的な理解に到達する。クオーク模型の発展に伴って、60年代の日本の理論物理学者は、モデルの試行錯誤の段階を「実体論的段階」と呼んでとくに意識していたことがあった(1)。

生体高分子や液体など複雑な相互作用をする多体系の運動をどのように記述したらよいか？こうした問題にも、らせん的な認識の深まりがおこっているのかもしれない。例えば、液体-ガラス転移の問題にはたくさんの理論モデルが提唱されてきたが、これは実体論的な段階が進みつつある、と看做することができるかもしれない。モード結合理論は、分子が近隣の分子の混雑によって身動きできなくなる鳥かご効果に着目し、空間的に短波長の構造ゆらぎのモードを遅い変数として、動的臨界現象の枠組みを使うことによってガラス転移を説明しようとする。しかし、短波長の変数をなぜ、長波長の変数の理論の枠組みで扱うことができるのか？より低温での「摩擦」による記述をこえた、activation type の運動へ系が変化する様子を記述するにはどうしたらよいか？など、モード結合理論は本質的な問題に解答を与えられないで見える(2)。そのほか、液体が空間的に不均一で協同的に分子が動ける領域とそうでない領域のモザイクになっている、という仮定に基づく理論もある(3, 4)。このような、「実体」を求める試みの一つとして、エネルギーランドスケープによる見方をあげることができるであろう(4, 5)。

$N$ 個の自由度を持つフラストレートした系では、 $\alpha=0(1)$ として $e^{\alpha N}$ 個のエネルギー極小構造が存在すると考えられる。 $N$ が100を越えればこの数は莫大ではあるが、可能な全構造の数にくらべたらはるかに小さいので、縮約された記述に向けて利用できるのではないかと、いう期待がもたれる(6)。そこでよく、図aのような、正体不明の横軸を使った説明図が描かれる。システムの運動をあらわす軌道は、あるエネルギー極小付近のbasinにしばらく滞在した後、となりのbasinにジャンプして移る。

しかし、多くの人が採用する図aのような見方の危険性について、スピングラスのダイナミクスに関して書かれた論文(7)は次のような指摘をした。1次元空間なら図aのようになり、このランドスケープ上での運動は、低温ではミニマムにトラップされながらのホッピング運動、高温ではランドスケープの影響を受けない運動となる。温度変化とともに徐々に運動が遅くなる現象は、ミニマムのふかさが深ささまに階層的に分布していると仮定すれば説明できる。しかし、現実の系で問題になる $N$ 次元の、つまり、超多次元空間では、事情は全く異なるかもしれない。図bは $N=2$ の場合であるが、このとき極大点では2つの方向でエネルギー面の曲率が負である。これを(--)と書くと、極大点からの極小点(++への緩和は一直線では



なく、まず軌道はサドル(+ -) または(- +)に向かう。次元が高くなると、極小点は非常に珍しい点となり、軌道の運動はほとんどの間、サドル-サドル間の遷移として記述できる。例えば

$$\rightarrow(++--\dots--++)\rightarrow(++-+\dots--++)\rightarrow(+--+ \dots----+)\rightarrow$$

という具合に動き回る。サドル-サドル間は一般に大きなエネルギー障壁のない平坦な経路であり、運動の起こりやすさは、経路を見つけるエントロピックな効果によってコントロールされるであろう。文献(7)では、もっとも単純な例として、強磁性イジング系が議論され、高温からクエンチしたとき、系は上向きスピンの領域と下向きスピンの領域のモザイクになること、領域の形の変形がサドル-サドル間の運動と関係づけられること、を議論している。もし拡張解釈ができるなら、ランドスケープと空間的不均一性の間には、他の例においても基本的な関係があるのかもしれない。

液体の水は多くの異常な性質を示すことでよく知られている。特筆すべきは、氷点以下に液体を過冷却すると、比熱や圧縮率が異常に増大することである。1気圧では $T_c \approx 228\text{K}$ として

$$C_p \approx \kappa_T \approx |T - T_c|^{-0.5} \text{ とフィットできる。また、種々の緩和関数や粘性係数も異常に増大し、} \gamma \approx 2$$

$$\text{として } \tau \approx \eta \approx |T - T_c|^{-7} \text{ とフィットできる (8)。生理的温度での水のふるまいは、これらの異常}$$

性の裾野を観測している、ということができよう。比熱、圧縮率などの熱力学的異常性に対する説明として、130K 付近で観測される高密度アモルファス氷と低密度アモルファス氷間の1次転移との関連に基づいた仮説がある。130K より高温側では、それぞれ高密度水と低密度水は2種類の液体として振舞い、高密度水-低密度水転移の転移線はある温度、圧力で臨界点に到達する。そして、この水-水転移の臨界点のまわりの大きなゆらぎが異常性を説明する、という仮説である(9)。しかし、緩和定数や粘性など動的な量に関しては、別の説明が必要かもしれない。通常、臨界点付近の slowing down は、上のフィッティングのように何桁にもわたる増大を示すことがない。むしろ、この遅い運動はガラス転移のモード結合理論でよく記述できるようで

ある (10)。

我々は分子動力学シミュレーションにより、過冷却水の相変化、遅い緩和、そしてランドスケープに関して分析を行い、次の結果を示すことができた。1) 液体の水は過冷却領域から生理的温度にいたるまで広い温度範囲で、高密度アモルファス氷に類似した領域と低密度アモルファス氷に類似した領域のモザイク状の混合物であるとみなすことができる。2)  $T_c$  付近の過冷却領域では、高密度アモルファス氷に類似した領域が消滅し、水は全体として低密度アモルファス氷に似た構造の液体に変化する。3) エネルギー面の曲率を計算すると、負の曲率に対応する固有ベクトルは、高密度アモルファス氷に類似した領域に局在している。4) 従って、 $T_c$  付近では、高密度アモルファス氷に類似した領域が消滅するとともに、サドル-サドル間転移で特徴づけられていた運動からミニマム間のホッピング運動への変化が、協調して起こる。

水はその顕著な異常性を通して、空間的な不均一性、エネルギーランドスケープ、ガラス転移の3つの概念の関係を分析する格好の材料かもしれない。より本質をついた、あるいは「実体」をつかんだ理論の構築が待たれる。

#### 文献

- (1) 武谷三男、「弁証法の諸問題」(勁草書房、1968)
- (2) 川崎恭治、物性研究、69, 810 (1998)
- (3) D. Kivelson, G. Tarjus, X-L Zhao, and S. A. Kivelson, Phys. Rev. E53, 751 (1996)
- (4) C.A. Angell, Physica D107, 122 (1997).
- (5) J. Bryngelson, J.N. Onuchic, N.D. Socci, and P.G. Wolynes, Proteins, 21, 167 (1995).
- (6) F.H. Stillinger and T.A. Weber, Science, 225, 983 (1984)
- (7) J. Kurchan and L. Laloux, J. Phys. A29, 1929 (1996)
- (8) P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids* (Princeton Univ. Press, Princeton, 1997)
- (9) O. Mishima and H.E. Stanley, Nature, 396, 329 (1998).
- (10) F. W. Starr, S. Harrington, F. Sciortino, and H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. 82, 3629 (1999).